

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000302810  
PUBLICATION DATE : 31-10-00

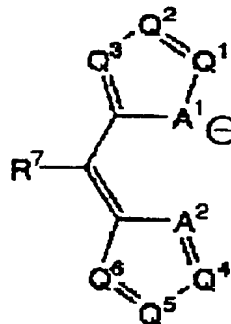
APPLICATION DATE : 23-04-99  
APPLICATION NUMBER : 11116423

APPLICANT : MITSUI CHEMICALS INC;

INVENTOR : FUJITA TERUNORI;

INT.CL. : C08F 4/625 C08F 10/00

TITLE : CATALYST FOR OLEFIN  
POLYMERIZATION AND METHOD FOR  
POLYMERIZATION THEREOF



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst having an excellent polymerization activity by use of a compound selected from a transition metal compound in group 3 to group 11 with an organic metal compound, organic aluminumoxy compound and compounds forming an ion pair by reacting the transition metal compound.

SOLUTION: A transition metal compound having a ligand of the formula is used. In the formula, A1 and A2 are each nitrogen or phosphorous; Q1 to Q6 are each a carbon atom having nitrogen atoms, phosphorous atoms or a bonding group R; R and R7 are each H, a halogen a hydrocarbon, a heterocyclic compound residue, a oxygen containing group, a nitrogen containing group, a boron containing group, a sulfur containing group, a phosphorous containing group, a silicon containing group, a germanium containing group or a tin containing group of which at least two or more may link together to form a ring. The transition metal compound is preferably obtained by reacting a compound of the formula with a metal compound represented as MX<sub>k</sub> (M is a transition metal compound in group 3 to group 11; (k) is a valence number of M; and X is the same definition as R and R7).

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-302810

(P2000-302810A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

C 0 8 F 4/625  
10/00

C 0 8 F 4/625  
10/00

4 J 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号

特願平11-116423

(22) 出願日

平成11年4月23日 (1999. 4. 23)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 ▲高▼木 幸浩

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 鈴木 靖彦

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74) 代理人 100075524

弁理士 中嶋 重光 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒および重合方法

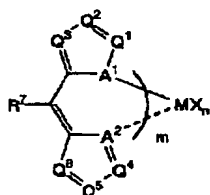
(57) 【要約】

【課題】 遷移金属化合物からなり、優れたオレフィン重合活性を有するオレフィン重合用触媒、および該触媒を用いるオレフィンの重合方法を提供する。

【解決手段】 オレフィン重合用触媒は、(A) 下記式 (I-a) で表される遷移金属化合物と、(B) 有機金属

化合物、有機アルミニウムオキシ化合物、および遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる。

【化1】



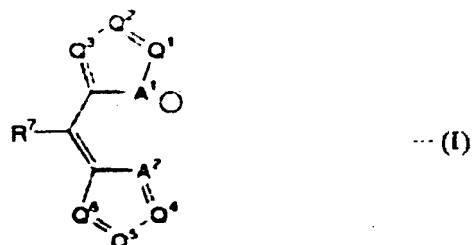
... (I-a)

M: 周期表第3~11族の遷移金属原子  
A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>: 窒素原子、リン原子  
Q<sup>1</sup>~Q<sup>6</sup>: 酸素、リン、結合基Rを有する炭素原子  
R, R': 水素、炭化水素基等  
n: Mの価数を満たす数  
X: ハロゲン、炭化水素基等  
m: 1~6の整数

【特許請求の範囲】

【請求項1】 前記式(Ⅰ)で表される配位子を有する、周期律表第3～11族の遷移金属化合物(A-1)と、(B-1)有機リン化合物、(B-2)有機アルコキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物(A-1)と反応してイオン対を形成する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒；

【化1】



(式中、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>は、互いに同一でも異なってもよい窒素原子またはリン原子を示し、Q<sup>1</sup>～Q<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なってもよい窒素原子、リン原子、または結合基-Rを有する炭素原子を示し、Q<sup>1</sup>～Q<sup>6</sup>のうちに結合基-Rを有する炭素原子が複数ある場合、それらのR同士は互いに同一でも異なってもよく、上記結合基のRおよびR'は、互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

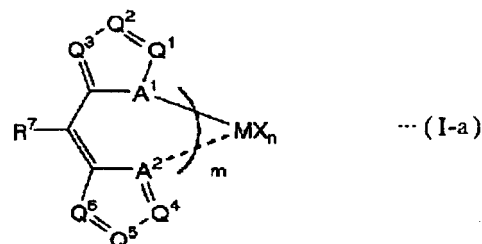
【請求項2】 前記遷移金属化合物(A-1)が、前記式(Ⅰ)で表される化合物と下記式(V)で表される金属化合物とを反応させて得られるものであることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン重合用触媒；



(式中、Mは周期律表3～11族の遷移金属原子を示し、kは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、kが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合して環を形成していてもよい。)

【請求項3】 前記遷移金属化合物(A-1)が、下記式(I-a)で表される遷移金属化合物であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン重合用触媒；

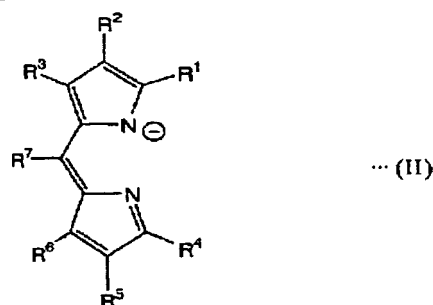
【化2】



(式中、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、Q<sup>1</sup>～Q<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は、前記式(Ⅰ)のA<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、Q<sup>1</sup>～Q<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>と同じ意味を表し、mは、1～6の整数であり、mが複数のときは、一つの配位子に含まれるQ<sup>1</sup>～Q<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>のいずれかと、他の配位子に含まれるQ<sup>1</sup>～Q<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>のいずれかとが結合していてもよく、Q<sup>1</sup>同士、Q<sup>2</sup>同士、Q<sup>3</sup>同士、Q<sup>4</sup>同士、Q<sup>5</sup>同士、Q<sup>6</sup>同士、R<sup>7</sup>同士は互いに同一でも異なってもよく、Mは、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、前記式(V)のXと同じ意味を表し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合して環を形成していてもよい。)

【請求項4】 前記式(Ⅰ)で表される配位子が、下記式(Ⅱ)で表されるものであることを特徴とする請求項1または2に記載のオレフィン重合用触媒；

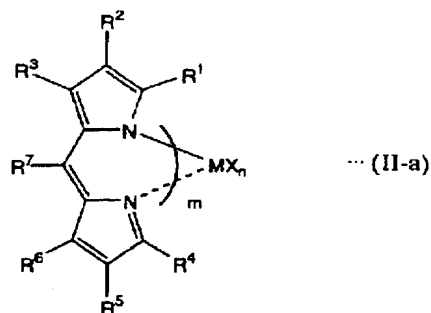
【化3】



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>は、互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【請求項5】 前記遷移金属化合物(A-1)が、下記式(I-a)で表される遷移金属化合物であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン重合用触媒；

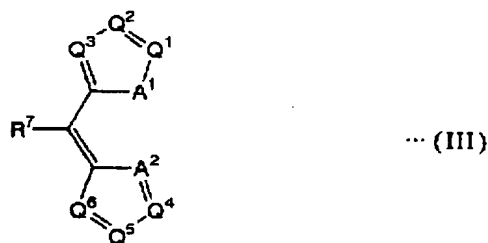
【化4】



(式中、 $R^1 \sim R^7$ は、前記式(I)の $R$ 、 $R^7$ と同じ意味を表し、 $m$ は、1～6の整数であり、 $m$ が複数のときは、一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^7$ のいずれかと、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^7$ のいずれかとが結合しているてもよく、また $R^1$ 同士、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士、 $R^4$ 同士、 $R^5$ 同士、 $R^6$ 同士、 $R^7$ 同士は互いに同一でも異なっているてもよく、 $M$ は、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、 $n$ は、 $M$ の価数を満たす数であり、 $X$ は、前記式(V)の $X$ と同じ意味を表し、 $n$ が2以上の場合は、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なっているてもよく、また互いに結合して環を形成してもよい。)

【請求項6】(A) 下記式(III)で表される配位子を有する、周期律表第3～11族の遷移金属化合物(A-2)と、(B) (B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物(A-2)と反応してイオン対を形成する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒；

【化5】



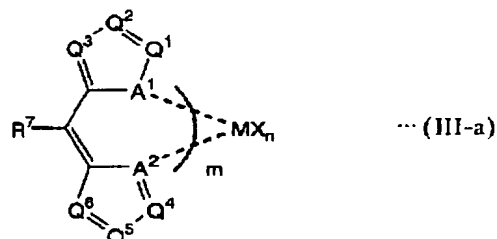
(式中、 $A^1$ は、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または結合基- $R^8$ を有する窒素原子を示し、 $A^2$ は、窒素原子またはリン原子を示し、 $Q^1 \sim Q^6$ は、互いに同一でも異なっているてもよい窒素原子、リン原子、または結合基- $R$ を有する炭素原子を示し、 $Q^1 \sim Q^6$ のうちに結合基- $R$ を有する炭素原子が複数ある場合、それらの $R$ 同士は互いに同一でも異なっているてもよく、上記結合基の $R$ および $R^7$ 、 $R^8$ は、互いに同一でも異なっているてもよい水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成しているてもよい。)

【請求項7】前記遷移金属化合物(A-2)が、前記式(II

I)で表される化合物と前記式(V)で表される金属化合物とを反応させて得られるものであることを特徴とする請求項6に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項8】前記遷移金属化合物(A-2)が、下記式(III-a)で表される遷移金属化合物であることを特徴とする請求項6に記載のオレフィン重合用触媒；

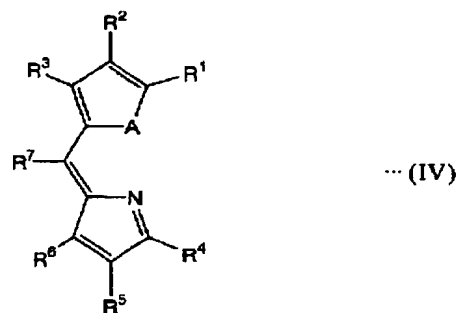
【化6】



(式中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Q^1 \sim Q^6$ 、 $R^7$ は、前記式(III)の $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Q^1 \sim Q^6$ 、 $R^7$ と同じ意味を表し、 $m$ は、1～3の整数であり、 $m$ が複数のときは、一つの配位子に含まれる $Q^1 \sim Q^6$ 、 $R^7$ のいずれかと、他の配位子に含まれる $Q^1 \sim Q^6$ 、 $R^7$ のいずれかとが結合しているてもよく、 $Q^1$ 同士、 $Q^2$ 同士、 $Q^3$ 同士、 $Q^4$ 同士、 $Q^5$ 同士、 $Q^6$ 同士、 $R^7$ 同士は互いに同一でも異なっているてもよく、 $M$ は、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、 $n$ は、 $M$ の価数を満たす数であり、 $X$ は、前記式(V)の $X$ と同じ意味を表し、 $n$ が2以上の場合は、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なっているてもよく、また互いに結合して環を形成してもよい。)

【請求項9】前記式(III)で表される配位子が、下記式(IV)で表されるものであることを特徴とする請求項6または7に記載のオレフィン重合用触媒；

【化7】

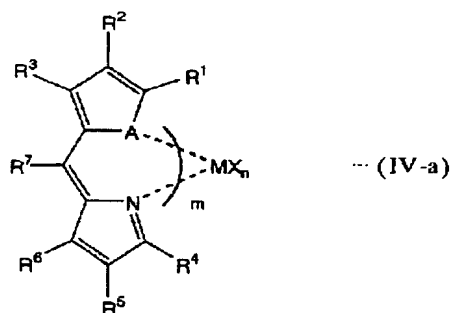


(式中、 $A$ は、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または結合基- $R^8$ を有する窒素原子を示し、 $R^1 \sim R^8$ は、互いに同一でも異なっているてもよい水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成しているてもよい。)

【請求項10】前記遷移金属化合物(A-2)が、下記式(IV-a)で表される遷移金属化合物であることを特徴とする

る請求項6に記載のオレフィン重合用触媒；

【化8】



(式中、Aは、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または結合基-Rを有する窒素原子を示し、R<sup>1</sup>~R<sup>7</sup>

は、前記式(IV)のR<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>と同じ意味を表し、m

は、1~3の整数であり、mが複数のときは、一つの配位子に含まれるR<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>のいずれかと、他の配位子に含まれるR<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>のいずれかとが結合していてもよく、またR<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士、R<sup>4</sup>同士、R<sup>5</sup>同士、R<sup>6</sup>同士、R<sup>7</sup>同士、R<sup>8</sup>同士は互いに同一でも異なってもよく、Mは、周期律表第3~11族の遷移金属原子を示し、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、前記式(V)のXと同じ意味を表し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよい。)

【請求項11】前記(A)遷移金属化合物と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)と、担体(C)とからなる請求項1ないし10のいずれか1項に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項12】請求項1ないし11に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、遷移金属化合物からなるオレフィン重合用触媒、ならびに該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】オレフィン重合用触媒としては、いわゆるカミンスキー触媒がよく知られている。この触媒は非常に重合活性が高く、分子量分布が狭い重合体を得られるという特徴がある。このようなカミンスキー触媒に用いられる遷移金属化合物としては、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭58-19309号公報参照)や、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデン)ジルコニウムジクロリド(特開昭61-130314号公報参照)などが知られている。また重合に用いる遷移金属化合物が異な

ると、オレフィン重合活性や得られたポリオレフィンの性状が大きく異なることも知られている。さらに最近新しいオレフィン重合用触媒としてジイミン構造の配位子を持った遷移金属化合物(国際公開特許第9623010号参照)が提案されている。

【0003】ところで一般にポリオレフィンは、機械的特性などに優れているため、各種成形体用など種々の分野に用いられているが、近年ポリオレフィンに対する物性の要求が多様化しており、様々な性状のポリオレフィンが望まれている。また生産性の向上も課題である。

【0004】このような状況のもと、オレフィン重合活性に優れ、しかも優れた性状を有するポリオレフィンを製造しうようなオレフィン重合用触媒の出現が望まれている。

【0005】

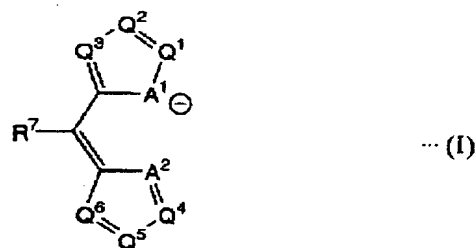
【発明が解決しようとする課題】本発明は、遷移金属化合物からなり、優れたオレフィン重合活性を有するオレフィン重合用触媒、および該触媒を用いるオレフィンの重合方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る第1のオレフィン重合用触媒は、(A)下記式(I)で表される配位子を有する、周期律表第3~11族の遷移金属化合物(A-1)と、(B)(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物(A-1)と反応してイオン対を形成する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴としている。

【0007】

【化9】



(式中、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>は、互いに同一でも異なってもよい窒素原子またはリン原子を示し、Q<sup>1</sup>~Q<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なってもよい窒素原子、リン原子、または結合基-Rを有する炭素原子を示し、Q<sup>1</sup>~Q<sup>6</sup>のうちに結合基-Rを有する炭素原子が複数ある場合、それらのR同士は互いに同一でも異なってもよく、上記結合基のRおよびR<sup>7</sup>は、互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【0008】本発明に係る第1のオレフィン重合用触媒

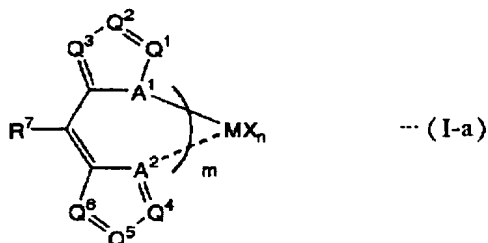
では、前記遷移金属化合物(A-1)が、前記式(I)で表される化合物と下記式(V)で表される金属化合物とを反応させて得られるものであることが好ましい。



(式中、Mは周期律表3～11族の遷移金属原子を示し、kは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、kが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよい。)

【0009】また、本発明に係る第1のオレフィン重合用触媒では、前記遷移金属化合物(A-1)が、下記式(I-a)で表されるものであることが好ましい。

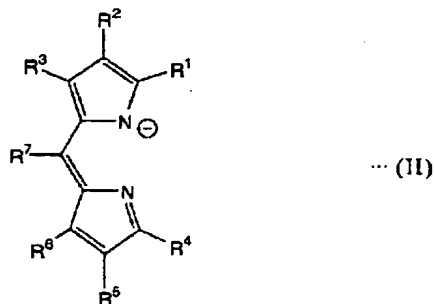
【化10】



(式中、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、Q<sup>1</sup>～Q<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は、前記式(I)のA<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、Q<sup>1</sup>～Q<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>と同じ意味を表し、mは、1～6の整数であり、mが複数のときは、一つの配位子に含まれるQ<sup>1</sup>～Q<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>のいずれかと、他の配位子に含まれるQ<sup>1</sup>～Q<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>のいずれかとが結合していてもよく、Q<sup>1</sup>同士、Q<sup>2</sup>同士、Q<sup>3</sup>同士、Q<sup>4</sup>同士、Q<sup>5</sup>同士、Q<sup>6</sup>同士、R<sup>7</sup>同士は互いに同一でも異なってもよく、Mは、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、前記式(V)のXと同じ意味を表し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよい。)

【0010】また、本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒では、前記式(I)で表される配位子が、下記式(II)で表されるものであることが好ましい。

【化11】

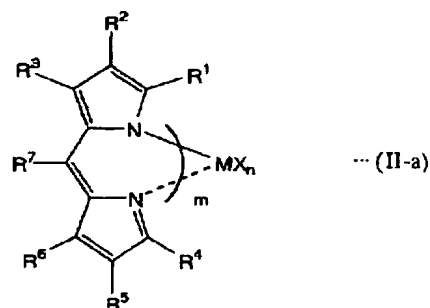


(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>は、互いに同一でも異なってもよく

い水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【0011】また、本発明に係る第2のオレフィン重合用触媒では、前記遷移金属化合物(A-1)が、下記式(II-a)で表されるものであることが好ましい。

【化12】



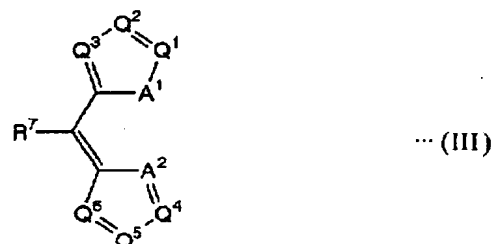
(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>は、前記式(I)のR、R<sup>7</sup>と同じ意味を表し、mは、1～6の整数であり、mが複数のときは、一つの配位子に含まれるR<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>のいずれかと、他の配位子に含まれるR<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>のいずれかとが結合していてもよく、またR<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士、R<sup>4</sup>同士、R<sup>5</sup>同士、R<sup>6</sup>同士、R<sup>7</sup>同士は互いに同一でも異なってもよく、Mは、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、前記式(V)のXと同じ意味を表し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよい。)

【0012】本発明に係る第3のオレフィン重合用触媒は、(A)下記式(III)で表される配位子を有する、周期律表第3～11族の遷移金属化合物(A-2)と、

(B) (B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物(A-2)と反応してイオン対を形成する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴としている。

【0013】

【化13】



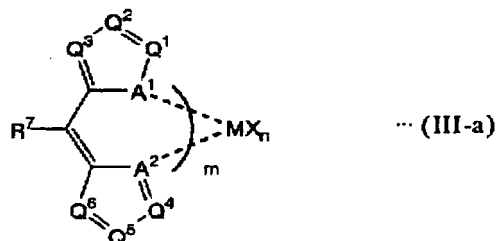
(式中、A<sup>1</sup>は、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または結合基-R<sup>8</sup>を有する窒素原子を示し、A<sup>2</sup>は、窒素原子またはリン原子を示し、Q<sup>1</sup>～Q<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なってもよい窒素原子、リン原子、または結

合基-Rを有する炭素原子を示し、 $Q^1 \sim Q^6$ のうちに結合基-Rを有する炭素原子が複数ある場合、それらのR同士は互いに同一でも異なっているてもよく、上記結合基のRおよび $R^7$ 、 $R^8$ は、互いに同一でも異なっているてもよい水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成しているてもよい。)

【0014】本発明に係る第3のオレフィン重合用触媒では、前記遷移金属化合物(A-2)が、前記式(III)で表される化合物と前記式(V)で表される金属化合物とを反応させて得られるものであることが好ましい。

【0015】また、本発明に係る第3のオレフィン重合用触媒では、前記遷移金属化合物(A-2)が、下記式(III-a)で表されるものであることが好ましい。

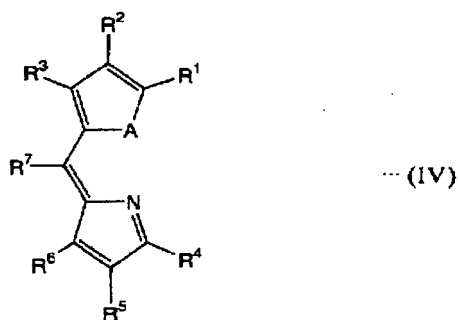
【化14】



(式中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Q^1 \sim Q^6$ 、 $R^7$ は、前記式(III)の $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Q^1 \sim Q^6$ 、 $R^7$ と同じ意味を表し、 $m$ は、1～3の整数であり、 $m$ が複数のときは、一つの配位子に含まれる $Q^1 \sim Q^6$ 、 $R^7$ のいずれかと、他の配位子に含まれる $Q^1 \sim Q^6$ 、 $R^7$ のいずれかとが結合しているてもよく、 $Q^1$ 同士、 $Q^2$ 同士、 $Q^3$ 同士、 $Q^4$ 同士、 $Q^5$ 同士、 $Q^6$ 同士、 $R^7$ 同士は互いに同一でも異なっているてもよく、 $M$ は、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、 $n$ は、 $M$ の価数を満たす数であり、 $X$ は、前記式(V)の $X$ と同じ意味を表し、 $n$ が2以上の場合は、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なっているてもよく、また互いに結合して環を形成しているてもよい。)

【0016】また、本発明に係る第4のオレフィン重合用触媒では、前記式(III)で表される配位子が、下記式(IV)で表されるものであることが好ましい。

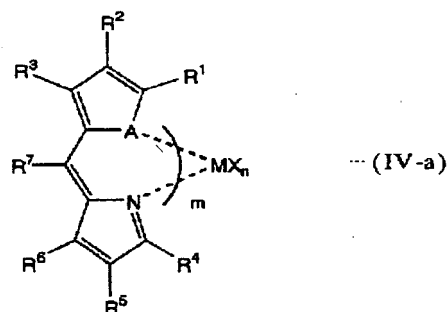
【化15】



(式中、 $A$ は、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または結合基-R<sup>8</sup>を有する窒素原子を示し、 $R^1 \sim R^8$ は、互いに同一でも異なっているてもよい水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成しているてもよい。)

【0017】また、本発明に係る第4のオレフィン重合用触媒では、前記遷移金属化合物(A-2)が、下記式(IV-a)で表されるものであることが好ましい。

【化16】



(式中、 $A$ は、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または結合基-R<sup>8</sup>を有する窒素原子を示し、 $R^1 \sim R^8$ は、前記式(IV)の $R^1 \sim R^8$ と同じ意味を表し、 $m$ は、1～3の整数であり、 $m$ が複数のときは、一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^8$ のいずれかと、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^8$ のいずれかとが結合しているてもよく、また $R^1$ 同士、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士、 $R^4$ 同士、 $R^5$ 同士、 $R^6$ 同士、 $R^7$ 同士、 $R^8$ 同士は互いに同一でも異なっているてもよく、 $M$ は、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、 $n$ は、 $M$ の価数を満たす数であり、 $X$ は、前記式(V)の $X$ と同じ意味を表し、 $n$ が2以上の場合は、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なっているてもよく、また互いに結合して環を形成しているてもよい。)

【0018】本発明に係るオレフィン重合用触媒では、前記(A)遷移金属化合物と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)に加えて、担体(C)を含んでいてもよい。

【0019】本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記のような触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明のオレフィン重合用触媒ならびにこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語



は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

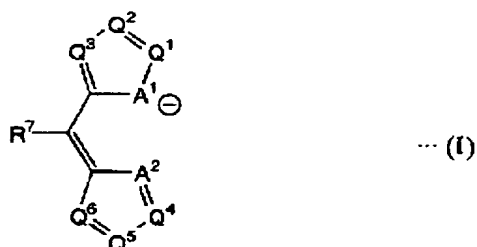
【0021】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(A) 前記の遷移金属化合物(A)と、(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成されている。まず、本発明の(A) 遷移金属化合物とともに、それからなるオレフィン重合用触媒を形成する各触媒成分について説明する。

【0022】(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる第1の遷移金属化合物は、下記式(I)で表される配位子を有している。

【化17】



【0023】式(I)中、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>は、互いに同一でも異なってもよい窒素原子またはリン原子を示し、Q<sup>1</sup>〜Q<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なってもよい窒素原子、リン原子、または結合基-Rを有する炭素原子を示し、Q<sup>1</sup>〜Q<sup>6</sup>のうちに結合基-Rを有する炭素原子が複数ある場合、それらのR同士は互いに同一でも異なってもよく、上記結合基のRおよびR<sup>7</sup>は、互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0024】具体的には、RおよびR<sup>7</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、イミド基、アミノ基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホ基、メルカプト基またはヒドロキシ基であることが好ましい。

【0025】ここで、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。また、炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1〜30、好ましくは1〜20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル(allyl)、イソプロペニルな

どの炭素原子数が2〜30、好ましくは2〜20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が2〜30、好ましくは2〜20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3〜30、好ましくは3〜20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素数5〜30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数が6〜30、好ましくは6〜20のアリール(aryl)基；トリル、iso-プロピルフェニル、t-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-tert-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

【0026】上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、たとえば、トリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数1〜30、好ましくは1〜20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。また、上記炭化水素基は、水素原子が他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

【0027】さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基などのリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を有していてもよい。

【0028】これらのうち、特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数1〜30、好ましくは1〜20の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数6〜30、好ましくは6〜20のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数

1～30、好ましくは1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基またはアリーロキシ基などの置換基が1～5、個置換した置換アリール基などが好ましい。

【0029】ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0030】RおよびR<sup>7</sup>として示される酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基としては、上記炭化水素基に含まれていてもよい置換基として例示したものと同様のものが挙げられる。

【0031】ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基など、具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-セブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。

【0032】次に上記で説明したRおよびR<sup>7</sup>の例について、より具体的に説明する。酸素含有基のうち、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシなどが、アリーロキシ基としては、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、p-クロロベンゾイル基、p-メトキシベンゾイル基などが、エステル基としては、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカルボニルなどが好ましく例示される。

【0033】窒素含有基のうち、アミド基としては、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどが、アミノ基としては、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが、イミド基としては、アセトイミド、ベンズイミドなどが、イミノ基としては、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミ

ノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが好ましく例示される。

【0034】イオウ含有基のうち、アルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオ等が、アリールチオ基としては、フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナリルチオ等が、チオエステル基としては、アセチルチオ、ベンゾイルチオ、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニルなどが、スルホンエステル基としては、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが、スルホンアミド基としては、フェニルスルホンアミド、N-メチルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルホンアミドなどが好ましく挙げられる。

【0035】RおよびR<sup>7</sup>は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0036】本発明に係る第1の遷移金属化合物は、前記式(I)で表される化合物と下記式(V)で表される金属化合物とを反応させて得られるものであることが好ましい。



【0037】式(V)中、Mは周期律表第3～11族の遷移金属原子(3族にはランタノイドも含まれる)を示し、好ましくは3～10族(3族にはランタノイドも含まれる)の金属原子であり、より好ましくは4族または8～10族の金属原子であり、特に好ましくは4族の金属原子である。具体的には、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、好ましくはスカンジウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0038】kは、Mの価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示す。

【0039】ここで、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。また、炭化水素基としては、前記式(I)のRおよびR<sup>7</sup>で例示したものと

同様のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素が、ハロゲンに置換した基も含まれる。これらのうち、炭素原子数が1～20のものが好ましい。

【0040】また、ヘテロ環式化合物残基としては、前記式(I)のRおよびR<sup>7</sup>で例示したものと同様のものが挙げられる。

【0041】酸素含有基としては、前記式(I)のRおよびR<sup>7</sup>で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0042】イオウ含有基としては、前記式(I)のRおよびR<sup>7</sup>で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0043】窒素含有基として具体的には、前記式(I)のRおよびR<sup>7</sup>で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0044】ホウ素含有基として具体的には、BR'<sub>4</sub>（R'は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられる。リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0045】ケイ素含有基として具体的には、前記式(I)のRおよびR<sup>7</sup>で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0046】ゲルマニウム含有基としては、前記式(I)のRおよびR<sup>7</sup>で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

【0047】スズ含有基としては、前記式(I)のRおよびR<sup>7</sup>で例示したものと同様のものが挙げられ、より具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

【0048】ハロゲン含有基として具体的には、PF<sub>6</sub>、BF<sub>4</sub>などのフッ素含有基、ClO<sub>4</sub>、SbCl<sub>6</sub>などの塩素含有基、IO<sub>4</sub>などのヨウ素含有基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

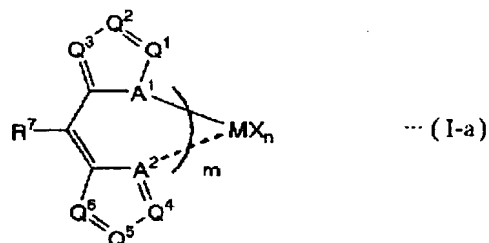
【0049】アルミニウム含有基として具体的には、AlR'<sub>3</sub>（R'は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0050】なお、kが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0051】前記式(I)で表される化合物と前記式(V)で表される金属化合物との反応方法は、特に制限されるものではないが、例えば、後に記載する様な、溶媒中での反応や直接反応などの方法が挙げられる。

【0052】本発明に係る第1の遷移金属化合物は、また、下記式(I-a)で表される化合物であることが好ましい。

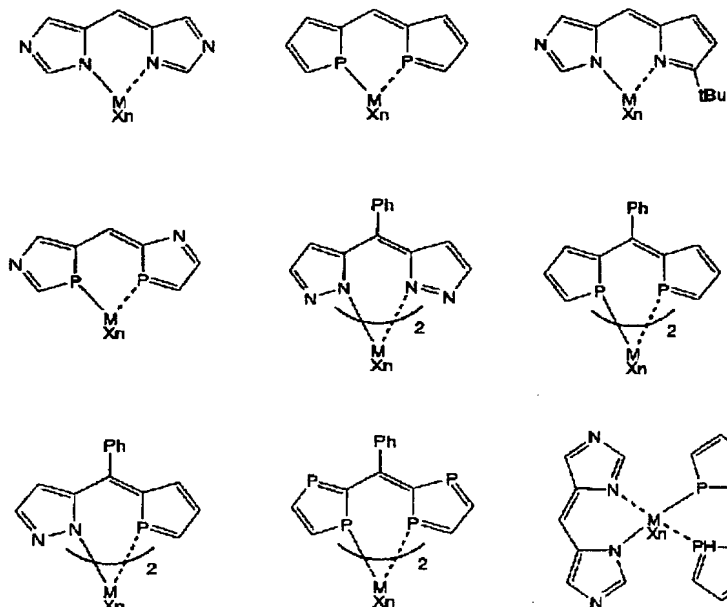
【化18】



(上式において  $A^2 \cdots M$  は配位結合していることを示すが、本発明では、配位結合していないものも含まれる。また、 $A^1-M$ 、 $A^2 \cdots M$  は一般的には  $A^1$ 、 $A^2$  と金属原子の結合を示すが、本発明においては  $A^1$  または  $A^2$  を含む5員環部分が結合をしている場合も含む。)

【0053】式 (I-a) 中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Q^1 \sim Q^6$ 、 $R^7$  は、前記式 (I) の  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Q^1 \sim Q^6$ 、 $R^7$  と同じ意味を表し、同様な具体例が挙げられる。 $m$  は、1～6の整数であり、好ましくは1～3、さらに好ましくは1～2の整数である。 $m$  が複数の時は、一つの配位子に含まれる  $Q^1 \sim Q^6$ 、 $R^7$  のいずれかと、他の配位子に含まれる  $Q^1 \sim Q^6$ 、 $R^7$  のいずれかとが結合していてもよく、 $Q^1$  同士、 $Q^2$  同士、 $Q^3$  同士、 $Q^4$  同士、 $Q^5$  同士、 $Q^6$  同士、 $R^7$  同士は互いに同一でも異なってもよい。

【0054】 $M$  は、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、具体的には、前記式 (V) の  $M$  で例示したものと同様なものが挙げられる。 $X$  は、前記式 (V) の  $X$  と同じ意味を表し、同様な具体例を例示できる。 $n$  は、 $M$  の価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。 $n$  が2以上の場合は、 $X$  で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また  $X$  で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。



【0059】上記例において、 $M$  及び  $n$  はそれぞれ前記した意味を持つものであり、適宜選択することにより具

【0055】以下に、前記式 (I-a) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。なお、下記具体例において  $M$  は周期律表第3～11族の遷移金属原子であり、具体例としてはスカンジウム、イットリウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、好ましくはスカンジウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0056】 $X$  は、 $Cl$ 、 $Br$  等のハロゲン、もしくはメチル等のアルキル基を示すが、これらに限定されるものではない。また、 $X$  が複数ある場合は、これらは同じであっても、異なってもよい。

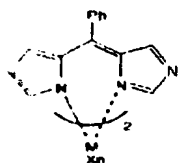
【0057】 $n$  は、金属  $M$  の価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属では、 $n=0$ 、3価金属では  $n=1$ 、4価金属では  $n=2$ 、5価金属では  $n=3$  となる。金属が  $Ti(IV)$  の場合は、 $n=2$  となり、 $Zr(IV)$  の場合は、 $n=2$  となり、 $Hf(IV)$  の場合は、 $n=2$  となる。また、化合物の例示中、 $Me$  はメチル基、 $Et$  はエチル基、 $iPr$  は  $i$ -プロピル基、 $tBu$  は  $t$ -ブチル基、 $Ph$  はフェニル基を示す。

【0058】

【化19】

体的化合物が示される。例えば、下記式において、

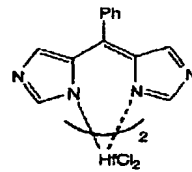
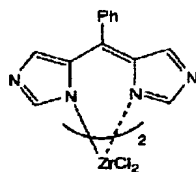
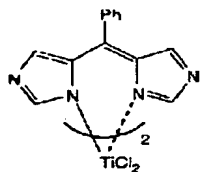
【化20】



Xが塩素の場合、Mの選択によって次のような具体例となる。

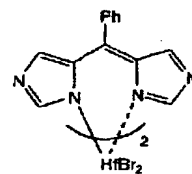
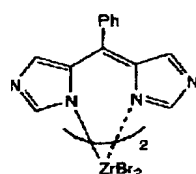
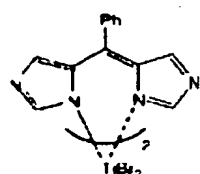
【0060】

【化21】



【0061】また、Xが臭素の場合、Mの選択によって次のような具体例となる。

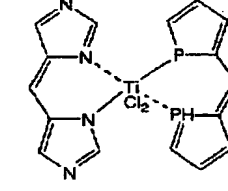
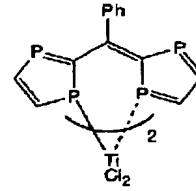
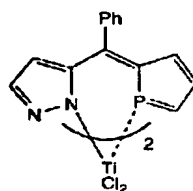
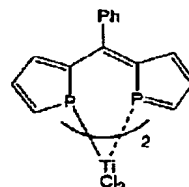
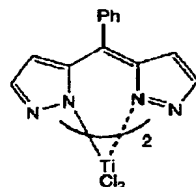
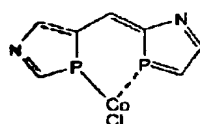
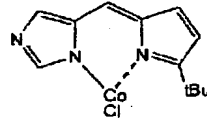
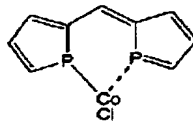
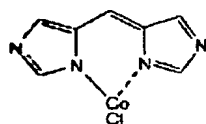
【化22】



【0062】よって、上記で示した具体的一般式、並びに後に示す具体的一般式から、M及びnを選ぶことにより、具体的化合物は容易に選択できる。例えば、Xが塩

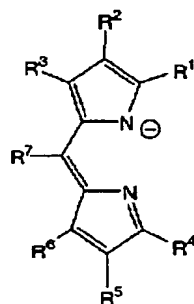
素の場合の具体例を上記例について示すと以下の様になる。

【化23】



【0063】本発明で用いられる第2の遷移金属化合物は、下記式(II)で表される配位子を有している。

【化24】



... (II)

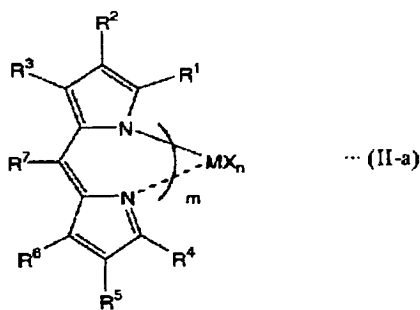
【0064】式(II)中、 $R^1 \sim R^7$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、前記式(I)のRおよび $R^7$ と同じものを例示することができる。 $R^1 \sim R^7$ は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環、または窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0065】本発明に係る第2の遷移金属化合物は、前記式(II)で表される化合物と前記式(V)で表される金属化合物とを反応させて得られるものであることが好ましい。前記式(V)のM、Xの具体例については、上記したものと同様なものを挙げることができる。なお、 $k$ が2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0066】前記式(II)で表される化合物と前記式(V)で表される金属化合物との反応方法は、特に制限されるものではないが、例えば、後に記載する様な、溶媒中での反応や直接反応などの方法が挙げられる。

【0067】本発明に係る第2の遷移金属化合物は、また、下記式(II-a)で表される化合物であることが好ましい。

【化25】



(上式において $N \cdots M$ は配位結合していることを示すが、本発明では、配位結合していないものも含まれる。また、 $N-M$ 、 $N \cdots M$ は一般的には窒素と金属の結合を示すが、本発明においては窒素を含む五員環部分が結合をしている場合も含む。)

【0068】式(II-a)中、 $R^1 \sim R^7$ は、前記式(I)のR、 $R^7$ と同じ意味を表わし、同様な具体例が挙げられる。 $m$ は、1～6の整数であり、好ましくは1～3、さらに好ましくは1～2の整数である。 $m$ が複数のときは、一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^7$ のいずれかと、他

の配位子に含まれる $R^1 \sim R^7$ のいずれかとが結合していてもよく、また $R^1$ 同士、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士、 $R^4$ 同士、 $R^5$ 同士、 $R^6$ 同士、 $R^7$ 同士は互いに同一でも異なってもよい。

【0069】Mは、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、具体的には前記式(V)のMで例示したものと同様なものが挙げられる。Xは、前記式(V)のXと同じ意味を表し、同様な具体例を例示できる。 $n$ は、Mの価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。 $n$ が2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一であっても異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

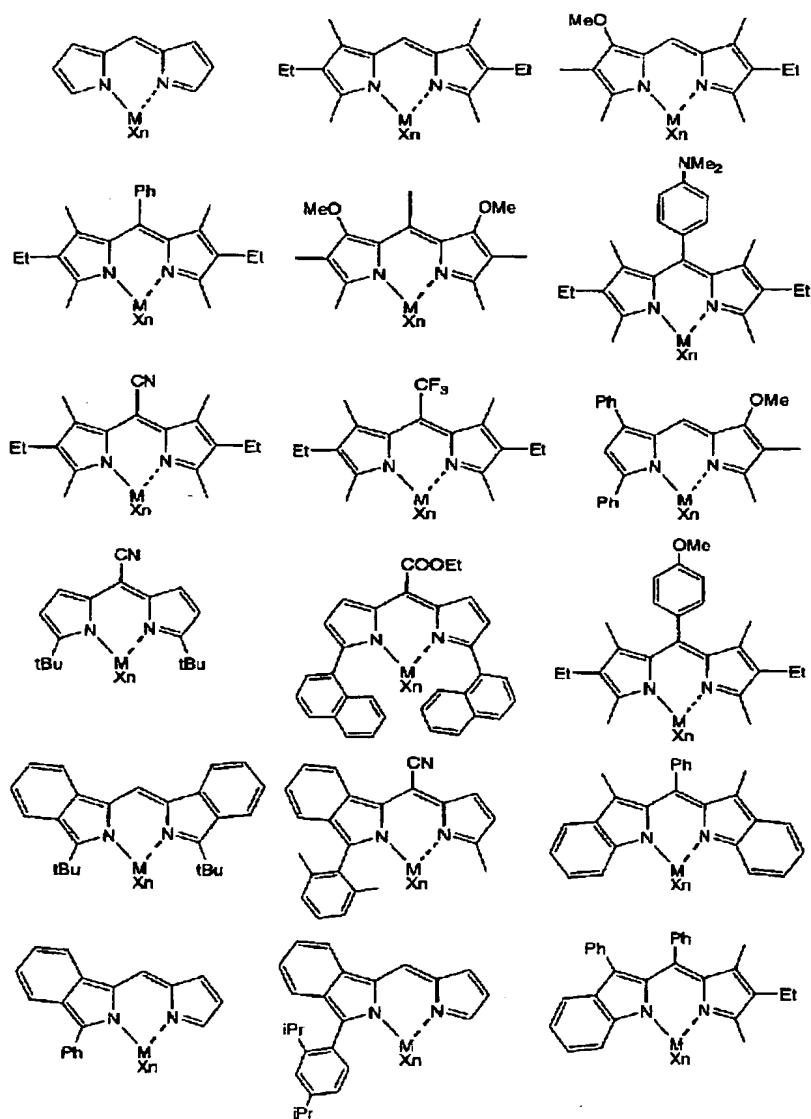
【0070】以下に、前記式(II-a)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。なお、下記具体例においてMは周期律表第3～11族の遷移金属原子であり、具体例としてはスカンジウム、イットリウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、好ましくはスカンジウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0071】Xは、Cl、Br等のハロゲン、もしくはメチル等のアルキル基を示すが、これらに限定されるものではない。また、Xが複数ある場合は、これらは同じであっても、異なってもよい。

【0072】 $n$ は、金属Mの価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属では、 $n=0$ 、3価金属では $n=1$ 、4価金属では $n=2$ 、5価金属では $n=3$ となる。金属がTi(IV)の場合は、 $n=2$ となり、Zr(IV)の場合は、 $n=2$ となり、Hf(IV)の場合は、 $n=2$ となる。また、化合物の例示中、Meはメチル基、Etはエチル基、iPrはイソプロピル基、tBuはtert-ブチル基、Phはフェニル基を示す。

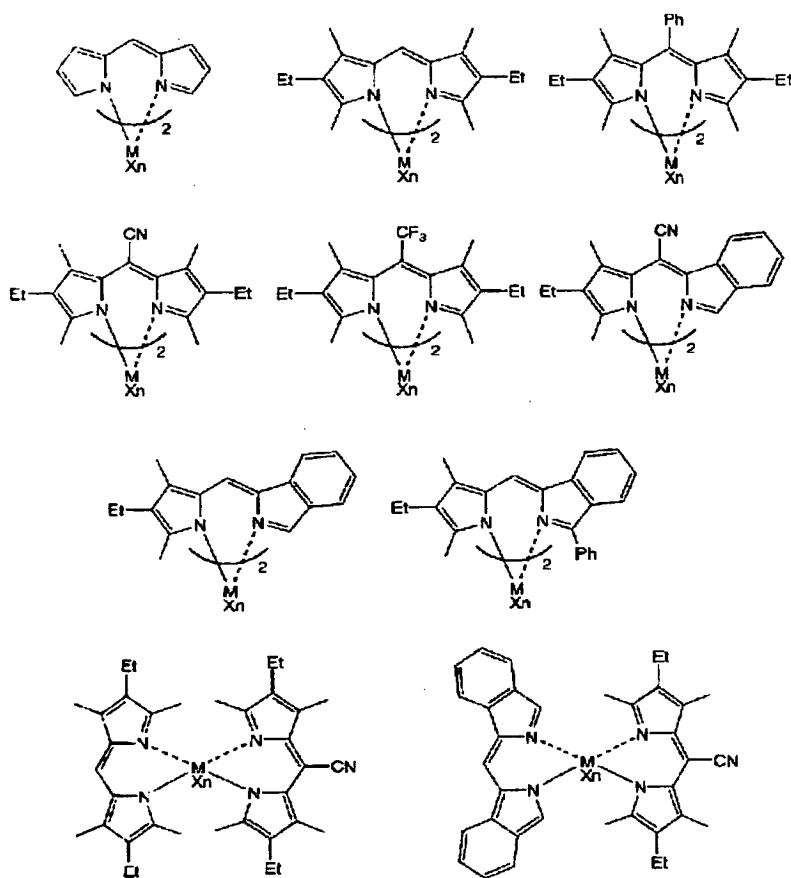
【0073】

【化26】



【0074】

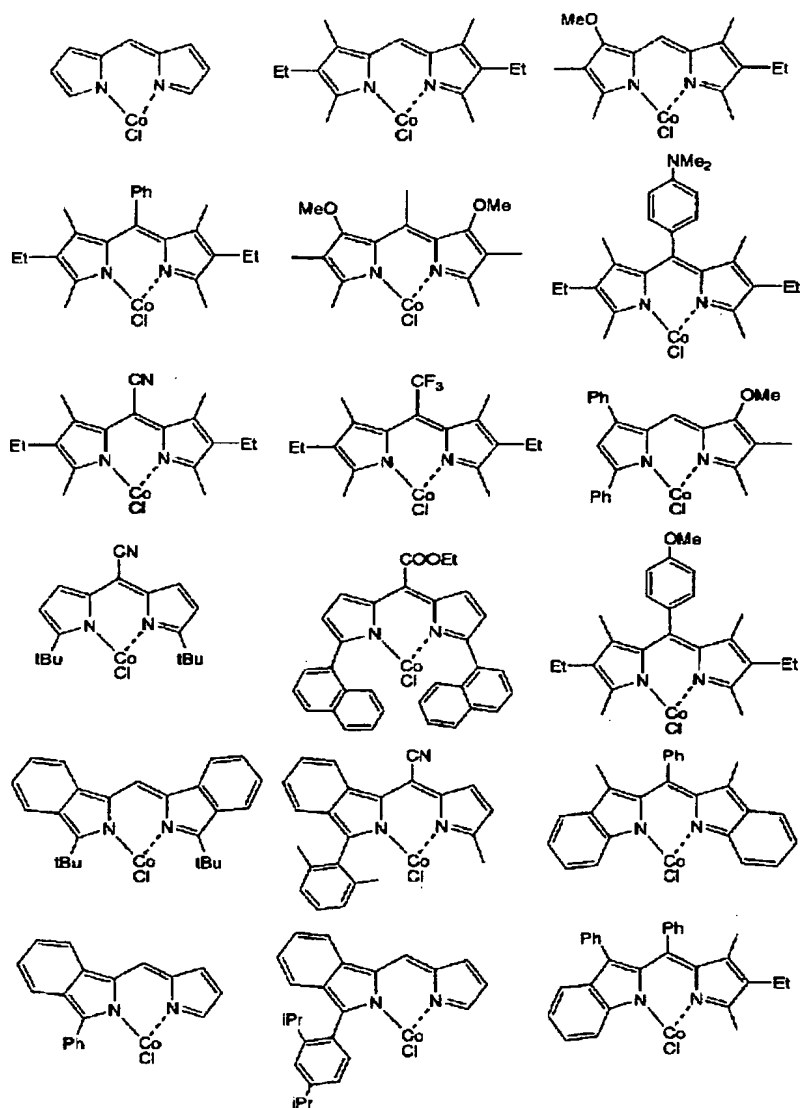
【化27】



【0075】より具体的に示すと、以下の例を挙げることができる。

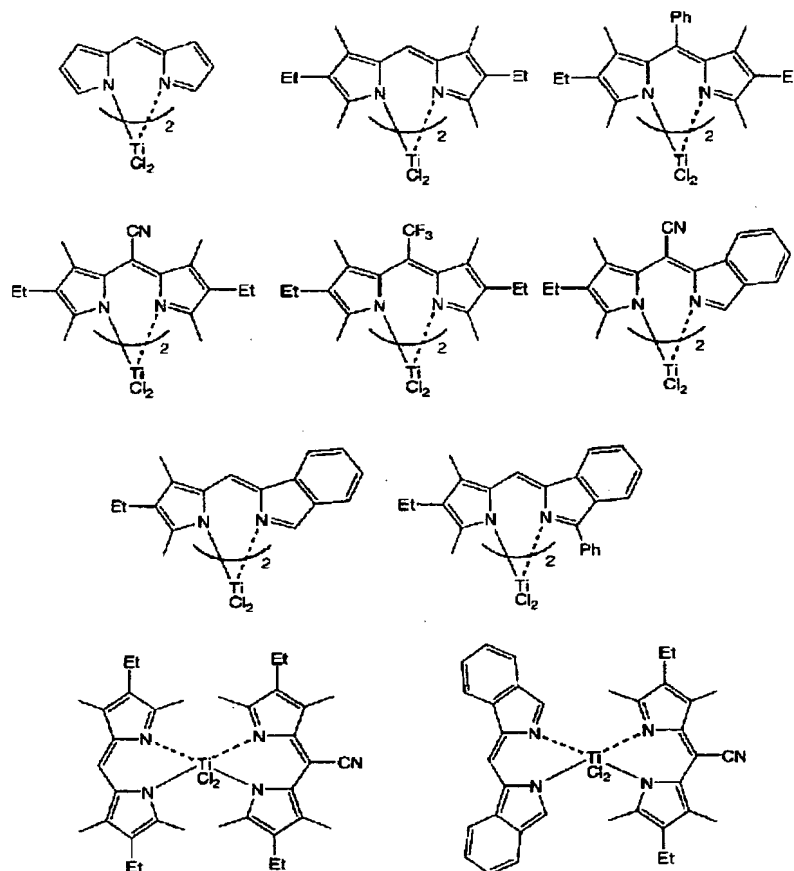
【化28】





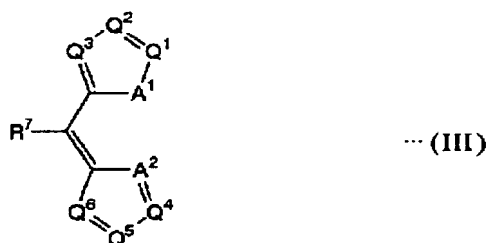
【0076】

【化29】



【0077】本発明で用いられる第3の遷移金属化合物は、下記式(III)で表される配位子を有している。

【化30】



【0078】式中、A<sup>1</sup>は、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または結合基-R<sup>8</sup>を有する窒素原子を示す。A<sup>2</sup>は、窒素原子またはリン原子を示す。Q<sup>1</sup>～Q<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なってもよい窒素原子、リン原子、または結合基-Rを有する炭素原子を示し、Q<sup>1</sup>～Q<sup>6</sup>のうちに結合基-Rを有する炭素原子が複数ある場合、それらのR同士は互いに同一でも異なってもよく、上記結合基RおよびR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は、互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、前記式(I)のRおよびR<sup>7</sup>と同じものを例示することができる。R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環ま

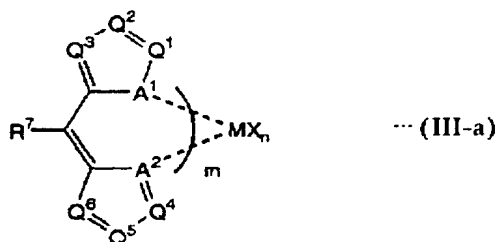
たは、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0079】本発明に係る第3の遷移金属化合物は、前記式(III)で表される化合物と下記式(V)で表される金属化合物とを反応させて得られるものであることが好ましい。前記式(V)のM、Xの具体例については、上記したものと同様なものを挙げることができる。なお、kが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0080】前記式(III)で表される化合物と前記式(V)で表される金属化合物との反応方法は、特に制限されるものではないが、例えば、後に記載する様な、溶媒中での反応や直接反応などの方法が挙げられる。

【0081】本発明に係る第3の遷移金属化合物は、また、下記式(III-a)で表される化合物であることが好ましい。

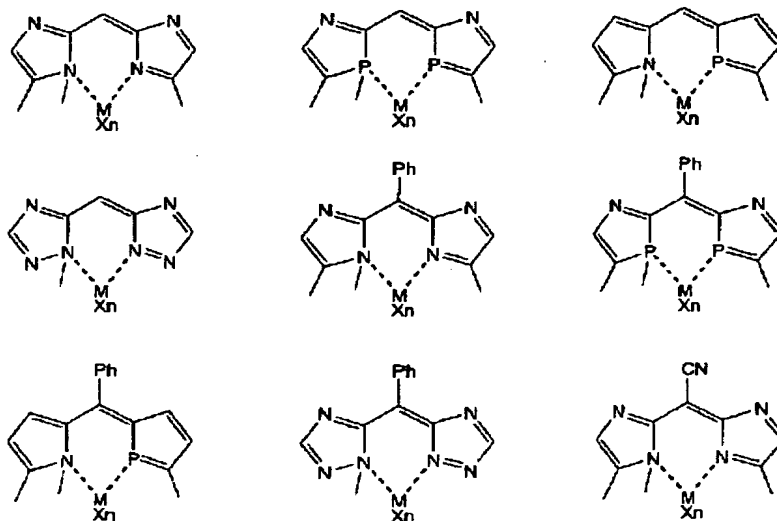
【化31】



(上式において  $A^1 \cdots M$ 、 $A^2 \cdots M$  は配位結合していることを示すが、本発明では、いずれかが配位結合していないものも含まれる。また、 $A^1 \cdots M$ 、 $A^2 \cdots M$  は一般的には  $A^1$ 、 $A^2$  と金属原子の結合を示すが、本発明においては  $A^1$  または  $A^2$  を含む 5 員環部分が  $\eta$  結合をしている場合も含む。)

【0082】式 (III-a) 中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Q^1 \sim Q^6$ 、 $R^7$  は、前記式 (III) の  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Q^1 \sim Q^6$ 、 $R^7$  と同じ意味を表し、同様な具体例が挙げられる。 $m$  は、1～6 の整数であり、好ましくは 1～3、さらに好ましくは 1～2 の整数である。 $m$  が複数の時は、一つの配位子に含まれる  $Q^1 \sim Q^6$ 、 $R^7$  のいずれかと、他の配位子に含まれる  $Q^1 \sim Q^6$ 、 $R^7$  のいずれかとが結合していてもよく、 $Q^1$  同士、 $Q^2$  同士、 $Q^3$  同士、 $Q^4$  同士、 $Q^5$  同士、 $Q^6$  同士、 $R^7$  同士は互いに同一でも異なってもよい。

【0083】 $M$  は、周期律表第 3～11 族の遷移金属原子を示し、具体的には前記式 (V) の  $M$  で例示したものと同様なものが挙げられる。 $X$  は、前記式 (V) の  $X$  と同じ意味を表し、同様な具体例を例示できる。 $n$  は、 $M$  の価数を満たす数であり、具体的には 0～5、好ましくは 1～4、より好ましくは 1～3 の整数である。 $n$  が 2 以上の場合は、 $X$  で示される複数の基は互いに同一であっても異なってもよく、また  $X$  で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。



【0088】より具体的に示すと、以下の例を挙げることができる。

【0084】以下に、前記式 (III-a) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。なお、下記具体例において  $M$  は周期律表第 3～11 族の遷移金属原子であり、具体例としてはスカンジウム、イットリウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、好ましくはスカンジウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

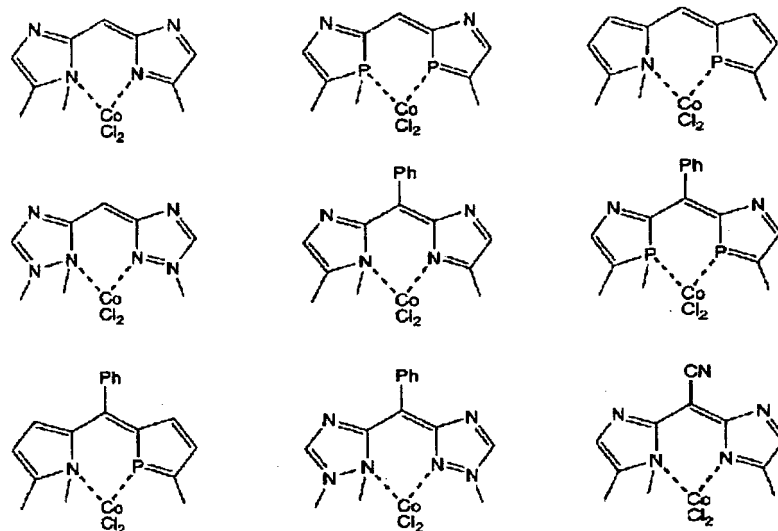
【0085】 $X$  は、 $Cl$ 、 $Br$  等のハロゲン、もしくはメチル等のアルキル基を示すが、これらに限定されるものではない。また、 $X$  が複数ある場合は、これらは同じであっても、異なってもよい。

【0086】 $n$  は、金属  $M$  の価数により決定される。例えば、2 価金属では、 $n=2$ 、3 価金属では  $n=3$ 、4 価金属では  $n=4$ 、5 価金属では  $n=5$  となる。金属が  $Ti(IV)$  では  $n=4$  となり、 $Zr(IV)$  では  $n=4$ 、 $Hf(IV)$  では  $n=4$ 、 $Co(II)$  では  $n=2$ 、 $Fe(II)$  では  $n=2$ 、 $Rh(II)$  では  $n=2$ 、 $Ni(II)$  では  $n=2$ 、 $Pd(II)$  では  $n=2$  である。また、化合物の例示中、 $Me$  はメチル基、 $Et$  はエチル基、 $iPr$  は  $i$ -プロピル基、 $tBu$  は  $tert$ -ブチル基、 $Ph$  はフェニル基を示す。

【0087】

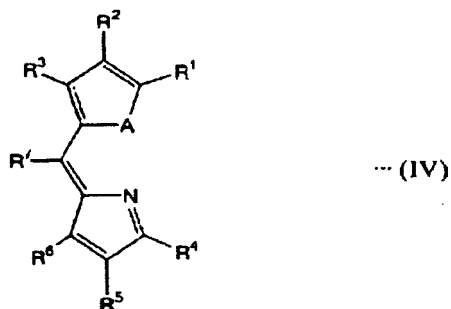
【化 32】

【化 33】



【0089】本発明で用いられる第4の遷移金属化合物は、下記式 (IV) で表される配位子を有している。

【化34】



【0090】式 (IV) 中、Aは、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または結合基-R<sup>8</sup>を有する窒素原子を示す。R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>は、互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、前記式 (I) のRおよびR<sup>7</sup>と同じものを例示することができる。R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

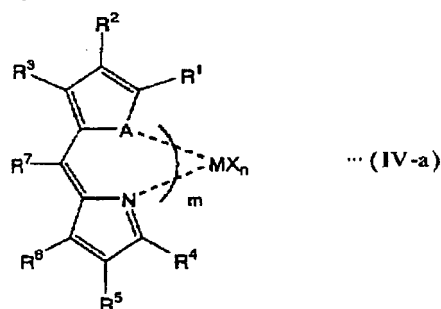
【0091】本発明に係る第4の遷移金属化合物は、前記式 (IV) で表される化合物と前記式 (V) で表される金属化合物とを反応させて得られるものであることが好ましい。前記式 (V) のM、Xの具体例については、上記したものと同様なものを挙げることができる。なお、Kが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0092】前記式 (IV) で表される化合物と前記式

(V) で表される金属化合物との反応方法は、特に制限されるものではないが、例えば、後に記載する様な、溶媒中での反応や直接反応などの方法が挙げられる。

【0093】本発明に係る第4の遷移金属化合物は、また、下記式 (IV-a) で表される化合物であることが好ましい。

【化35】



(上式においてA...M、N...Mは配位結合していることを示す。またA...M、N...Mは、一般的にはA、窒素と金属の結合を示すが、本発明においてはAまたは窒素を含む五員環部分がπ結合をしている場合も含む。)

【0094】式 (IV-a) 中、Aは、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または結合基-R<sup>8</sup>を有する窒素原子を示す。R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>は、前記式 (IV) のR<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>と同じ意味を表わし、同様な具体例が挙げられる。mは、1~3の整数であり、好ましくは1~2の整数、さらに好ましくは1である。mが複数のときは、一つの配位子に含まれるR<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>のいずれかと、他の配位子に含まれるR<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>のいずれかとが結合していてもよく、またR<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士、R<sup>4</sup>同士、R<sup>5</sup>同士、R<sup>6</sup>同士、R<sup>7</sup>同士、R<sup>8</sup>同士は互いに同一でも異なってもよい。

【0095】Mは、周期律表第3~11族の遷移金属原子を示し、具体的には前記式 (V) のMで例示したもの

と同様なものが挙げられる。Xは、前記式(V)のXと同じ意味を表し、同様な具体例を例示できる。nは、Mの価数を満たす数であり、具体的には0~5、好ましくは1~4、より好ましくは1~3の整数である。nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一であっても異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0096】以下に、前記式(IV-a)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。なお、下記具体例においてMは周期律表第3~11族の遷移金属原子であり、具体例としてはスカンジウム、イットリウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであり、好ましくはスカンジウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムなどであり、よ

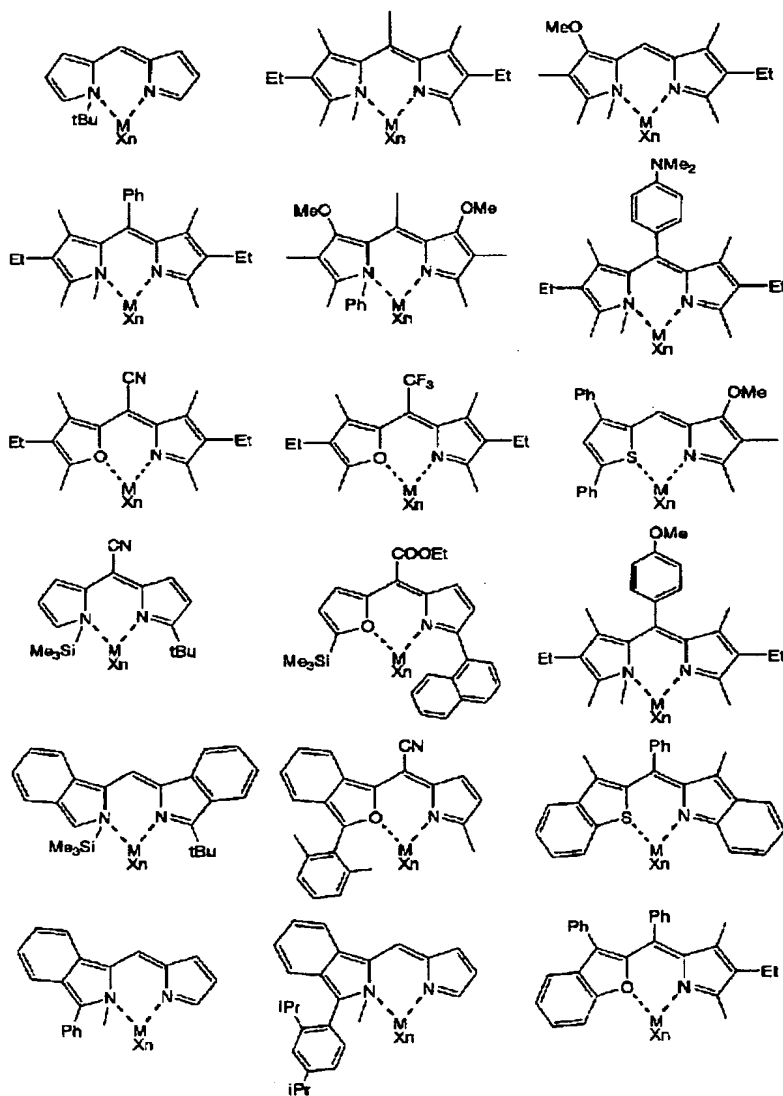
り好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0097】Xは、Cl、Br等のハロゲン、もしくはメチル等のアルキル基を示すが、これらに限定されるものではない。また、Xが複数ある場合は、これらは同じであっても、異なってもよい。

【0098】nは、金属Mの価数により決定される。例えば、2価金属では、 $n=2$ 、3価金属では $n=3$ 、4価金属では $n=4$ 、5価金属では $n=5$ となる。金属がTi(IV)では $n=4$ となり、Zr(IV)では $n=4$ 、Hf(IV)では $n=4$ 、Co(II)では $n=2$ 、Fe(II)では $n=2$ 、Rh(II)では $n=2$ 、Ni(II)では $n=2$ 、Pd(II)では $n=2$ である。また、化合物の例示中、Meはメチル基、Etはエチル基、iPrはi-プロピル基、tBuはtert-ブチル基、Phはフェニル基を示す。

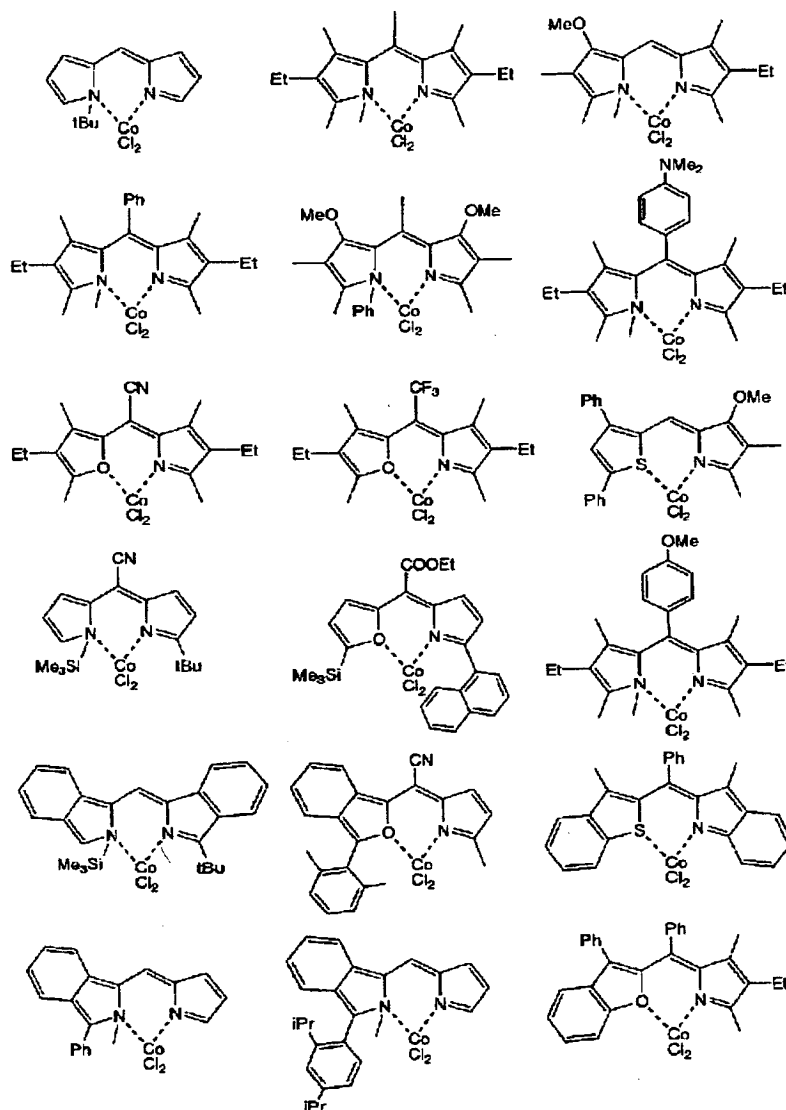
【0099】

【化36】



【0100】より具体的に示すと、以下の例を挙げることができる。

【化37】



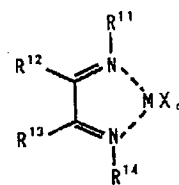
【0101】以上のような遷移金属化合物(A)は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。また、本発明のオレフィン重合用触媒には、上記遷移金属化合物(A)とともに他の遷移金属化合物、例えば窒素、酸素、イオウ、ホウ素またはリンなどのヘテロ原子を含有する配位子からなる公知の遷移金属化合物を組み合わせることもできる。以下、組み合わせて用いることのできる他の遷移金属化合物について説明する。

#### 【0102】他の遷移金属化合物

上記遷移金属化合物(A)以外の遷移金属化合物として、具体的には、下記のような遷移金属化合物を用いることができる。ただし、これらに限定されるものではない。

【0103】(a-1) 下記式で表される遷移金属イミド化合物：

【化38】



式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、好ましくはニッケル、パラジウムまたは白金である。

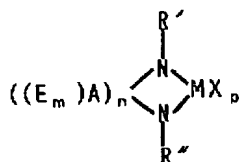
【0104】R<sup>11</sup>～R<sup>14</sup>は、互いに同一でも異なってもよい炭素数1～50の炭化水素基、炭素数1～50のハロゲン化炭化水素基、炭化水素置換シリル基または窒素、酸素、リン、イオウおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む置換基で置換された炭化水素基を示す。R<sup>11</sup>～R<sup>14</sup>で表される基は、これらのうちの2個以上、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を

形成していてもよい。

【0105】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、qは、0～4の整数である。qが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一であっても異なってもよい。

【0106】(a-2) 下記式で表される遷移金属アミド化合物：

【化39】



式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであることが好ましい。

【0107】R' およびR'' は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～50の炭化水素基、炭素数1～50のハロゲン化炭化水素基、炭化水素置換シリル基、または、窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示す。

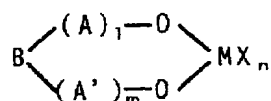
【0108】Aは、周期表第13～16族の原子を示し、具体的には、ホウ素、炭素、窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄、ゲルマニウム、セレン、スズなどが挙げられ、炭素またはケイ素であることが好ましい。mは、0～2の整数であり、nは、1～5の整数である。nが2以上の場合には、複数のAは、互いに同一でも異なってもよい。

【0109】Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基である。mが2の場合、2個のEは、互いに同一でも異なってもよく、あるいは互いに連結して環を形成していてもよい。

【0110】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、pは、0～4の整数である。pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよい。これらのうち、Xはハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルホネート基であることが好ましい。

【0111】(a-3) 下記式で表される遷移金属ジフェノキシ化合物：

【化40】



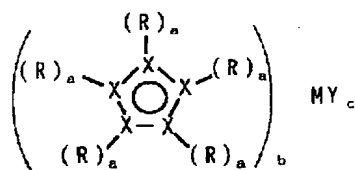
式中、Mは周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、lおよびmはそれぞれ0または1の整数であり、AおよびA' は炭素原子数1～50の炭化水素基、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素、または、酸素、硫黄またはケイ素を含有する置換基を持つ炭化水素基、または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基であり、AとA' は同一でも異なってもよい。

【0112】Bは、炭素原子数0～50の炭化水素基、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基、RR'Zで表される基、酸素または硫黄であり、ここで、RおよびR'は炭素原子数1～20の炭化水素基または少なくとも1個のヘテロ原子を含む炭素原子数1～20の炭化水素基であり、Zは炭素、窒素、硫黄、リンまたはケイ素を示す。

【0113】nは、Mの価数を満たす数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、nが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、あるいは互いに結合して環を形成していてもよい。

【0114】(a-4) 下記式で表される少なくとも1個のヘテロ原子を含むシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物：

【化41】



式中、Mは周期律表3～11族の遷移金属原子を示す。Xは、周期律表第13、14または15族の原子を示し、Xのうちの少なくとも1つは炭素以外の元素である。

【0115】Rは、互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭化水素基置換シリル基、または窒素、酸素、リン、イオウおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む置換基で置換された炭化水素基を示し、2個以上のRが互いに連結して環を形成していてもよい。aは、0または1であり、bは、1～4の整数であり、bが2以上の場合、各  $[(R)_a]_5-X_5$  基は同一でも異なってもよく、さらにR同士が架橋していてもよい。

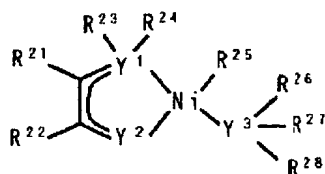
【0116】cは、Mの価数を満たす数である。Yは、

水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示す。cが2以上の場合は、Yで示される複数の基は互いに同一でも異なっているもよく、また、Yで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0117】(a-5) 式  $RB(Pz)_3MX_n$  で表される遷移金属化合物：式中、Mは周期律表3～11族遷移金属化合物を示し、Rは水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基を示し、Pzはピラゾイル基または置換ピラゾイル基を示す。

【0118】nは、Mの価数を満たす数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっているもよく、あるいは互いに結合して環を形成してもよい。

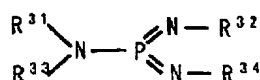
【0119】(a-6) 下記式で示される遷移金属化合物：  
【化42】



式中、Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、互いに同一であっても異なっているもよい周期律表第15族の元素であり、Y<sup>3</sup>は周期律表第16族の元素である。R<sup>21</sup>～R<sup>28</sup>は、互いに同一でも異なっているもよい水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

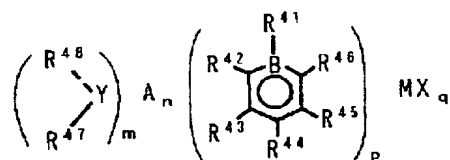
【0120】(a-7) 下記式で表される化合物とVIII族の遷移金属原子との化合物：

【化43】



式中、R<sup>31</sup>～R<sup>34</sup>は、互いに同一でも異なっているもよい水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基であり、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0121】(a-8) 下記式で示される遷移金属化合物：  
【化44】



式中、Mは、周期律表第3～11族の遷移金属原子を示し、mは、0～3の整数であり、nは、0または1の整数であり、pは、1～3の整数であり、qは、Mの価数を満たす数である。

【0122】R<sup>41</sup>～R<sup>48</sup>は、互いに同一でも異なっているもよい水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0123】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、qが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっているもよく、またはXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0124】Yは、ボラタベンゼン環を架橋する基であり、炭素、ケイ素またはゲルマニウムを示す。Aは、周期律表第14、15または16族の元素を示す。

【0125】(a-9) 前記(a-4)以外のシクロペンタジエンル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物。

(a-10) マグネシウム、チタン、ハロゲンを必須成分とする化合物。

【0126】次に、(B)成分の各化合物について説明する。

#### (B-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(B-1)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期律表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0127】(B-1a) 一般式  $R^a_m A 1 (OR^b)_n H_p X_q$  (式中、R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は、互いに同一でも異なっているもよい炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは0<m≤3、nは0≤n<3、pは0≤p<3、qは0≤q<3の数であり、かつm+n+p+q=3である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0128】(B-1b) 一般式  $M^2 A 1 R^a_4$  (式中、M<sup>2</sup>はLi、NaまたはKを示し、R<sup>a</sup>は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。) で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

(B-1c) 一般式  $R^a R^b M^3$

(式中、R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は、互いに同一でも異なっているもよい炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)



もよい炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、MはMg、ZnまたはCdである。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0132】前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、より具体的には、以下のような化合物を例示できる。

一般式  $R^a_2Al(R^b)_2$ 、

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なってもよい炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $m$ は、好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_2Al(R^b)_2N$ 、

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なってもよい炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $N$ はハロゲン原子を示し、 $m$ は好ましくは0、 $m \leq 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物

【0130】一般式  $R^a_mAl(R^b)_nH_q$ 、

(式中、 $R^a$ は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $m$ は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_mAl(R^b)_n(R^c)_qN$ 、

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なってもよい炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $N$ はハロゲン原子を示し、 $m$ は $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0131】(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として、より具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

【0132】トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド； $(i-C_4H_9)_2Al(C_5H_{11})_2$  (式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は正の数であり、 $x+y+z=2$ である。)などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルア

ルミニウム；

【0133】イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

【0134】 $R^{a_{2.5}}Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

【0135】ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどが挙げられる。

【0136】また(B-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物も挙げられる。このような化合物として、具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などが挙げられる。

【0137】前記(B-1b)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などが挙げられる。

【0138】またその他にも、(B-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミ

ド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0139】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。(B-1)有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(B-1)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0140】(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0141】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

【0142】(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、水または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0143】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0144】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特

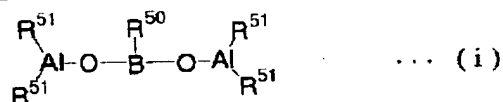
に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0145】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0146】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわちベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

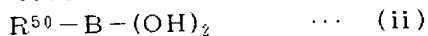
【0147】本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物の例としては、下記一般式(i)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物が挙げられる。

#### 【化45】



式中、R<sup>50</sup>は炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。R<sup>51</sup>は、互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。

【0148】前記一般式(i)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(ii)で表されるアルキルボロン酸と、



(式中、R<sup>50</sup>は上記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80℃~室温の温度で1分~24時間反応させることにより製造できる。

【0149】前記一般式(ii)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロ



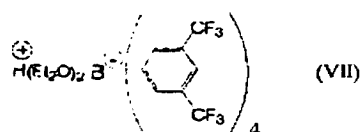
フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(n-トリフルオロメチル)などが挙げられる。

【0161】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジ(4-メキシル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0162】さらにイオン化イオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(VII)または(VIII)で表されるホウ素化合物なども挙げられる。

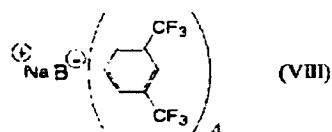
【0163】

【化47】



(式中、Etはエチル基を示す。)

【化48】



【0164】ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン(14)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられ

る。

【0165】カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムブromo-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩、

【0166】トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)

アンモニウムビス(ノナヒドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリブromoオクタヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0167】ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素もしくは錫からなる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、鉛タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、これらの酸の塩、例えば周期律表第Ⅰa族またはⅡa族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、およびトリフェニルエチル塩等の有機塩、およびイソポリ化合物を使用できるが、この限りではない。

【0168】ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物としては、上記の化合物の中の1種に限らず、2種以上用いることができる。上記のような(B-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0169】また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記遷移金属化合物(A)、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とともに、必要に応じて後述するような担体(C)を用いることもできる。

#### 【0170】(C)担体

本発明で用いられる(C)担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好

ましい。

【0171】多孔質酸化物として、具体的にはSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、BaO、ThO<sub>2</sub>など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、SiO<sub>2</sub>-MgO、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgOなどを使用することができる。これらのうち、SiO<sub>2</sub>および/またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とするものが好ましい。

【0172】なお、上記無機酸化物は、少量のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub>、KNO<sub>3</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>Oなどの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支ない。

【0173】このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が10~300μm、好ましくは20~200μmであって、比表面積が50~1000m<sup>2</sup>/g、好ましくは100~700m<sup>2</sup>/gの範囲にあり、細孔容積が0.3~3.0cm<sup>3</sup>/gの範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて100~1000℃、好ましくは150~700℃で焼成して使用される。

【0174】無機塩化物としては、MgCl<sub>2</sub>、MgBr<sub>2</sub>、MnCl<sub>2</sub>、MnBr<sub>2</sub>等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【0175】本発明で担体として用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で担体として用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、CdCl<sub>2</sub>型、CdI<sub>2</sub>型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

【0176】このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシゲル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、デ

イッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

【0177】このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径20オングストローム以上の細孔容積が0.1cc/g以上のものが好ましく、0.3~5cc/gのものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ボロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径20~3×10<sup>4</sup>オングストロームの範囲について測定される。半径20オングストローム以上の細孔容積が0.1cc/gより小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

【0178】本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0179】本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。

【0180】これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合物、 $\text{SiO}_2$ などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。

また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

【0181】本発明で用いられる粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0182】これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、パーミキュライト、ヘクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0183】有機化合物としては、粒径が10~300μmの範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2~14のα-オレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

【0184】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記遷移金属化合物（A）、（B-1）有機金属化合物、（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物、および（B-3）イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物（B）、必要に応じて担体（C）と共に、さらに必要に応じて後述するような特定の有機化合物（D）を含むこともできる。

#### 【0185】（D）有機化合物成分

本発明において、（D）有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、これに限られるものではない。

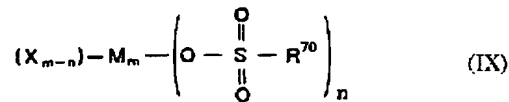
【0186】アルコール類およびフェノール性化合物としては、通常、 $\text{R}^A\text{-OH}$ で表されるものが使用され（ここで、 $\text{R}^A$ は炭素原子数1~50の炭化水素基または炭素原子数1~50のハロゲン化炭化水素基を示す。）、アルコール類としては、 $\text{R}^A$ がハロゲン化炭化水素のものが好ましい。また、フェノール性化合物としては、水酸基のα、α'-位が炭素数1~20の炭化水素で置換されたものが好ましい。

【0187】カルボン酸としては、通常、 $\text{R}^B\text{-COOH}$ で表されるものが使用される。 $\text{R}^B$ は炭素原子数1~50の炭化水素基または炭素原子数1~50のハロゲン化炭化水素基を示し、特に、炭素原子数1~50のハロゲン化炭化水素基が好ましい。リン化合物としては、 $\text{P-O-H}$ 結合を有するリン酸類、 $\text{P-OR}$ 、 $\text{P=O}$ 結合を有するホスフェート、ホスフィンオキシド化合物が好

ましく使用される。

【0188】スルホン酸塩としては、下記一般式(IX)で表されるものが使用される。

【化49】



式中、Mは周期律表1～14族の元素である。R<sup>70</sup>は水素、炭素原子数1～20の炭化水素または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。mは1～7の整数であり、nは1≤n≤7である。

【0189】図1に、本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程を示す。

【0190】次に、オレフィン重合方法について説明する。本発明に係るオレフィン重合方法は、上記の触媒の存在下にオレフィンを(共)重合させることからなる。重合の際、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 成分(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の成分(B)(以下単に「成分(B)」という。)とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A)と成分(B)とを予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

【0191】(3) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(4) 成分(A)を担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分(A)と成分(B)とを担体(C)に担持した触媒を重合器に添加する方法。

(6) 成分(A)と成分(B)とを担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B)は、同一でも異なってもよい。

【0192】(7) 成分(B)を担体(C)に担持した触媒成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分(B)を担体(C)に担持した触媒成分、成分(A)、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(9) 成分(A)を担体(C)に担持した成分、および成分(B)を担体(C)に担持した成分を任意の順序で重合器に添加する方法。

(10) 成分(A)を担体(C)に担持した成分、成分(B)を担体(C)に担持した成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B)は、同一でも異なってもよい。

【0193】(11) 成分(A)、成分(B)、および有機化合物成分(D)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(12) 成分(B)と成分(D)をあらかじめ接触させた成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(13) 成分(B)と成分(D)を担体(C)に担持した成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(14) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(D)を任意の順序で重合器に添加する方法。

【0194】(15) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)、成分(D)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(16) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)と成分(D)をあらかじめ接触させた成分を任意の順序で重合器に添加する方法。

(17) 成分(A)を担体(C)に担持した成分、成分(B)、および成分(D)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(18) 成分(A)を担体(C)に担持した成分、および成分(B)と成分(D)をあらかじめ接触させた成分を任意の順序で重合器に添加する方法。

【0195】(19) 成分(A)と成分(B)と成分(D)を予め任意の順序で接触させた触媒成分を重合器に添加する方法。

(20) 成分(A)と成分(B)と成分(D)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(21) 成分(A)と成分(B)と成分(D)を担体(C)に担持した触媒を重合器に添加する方法。

(22) 成分(A)と成分(B)と成分(D)を担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B)は、同一でも異なってもよい。上記の担体(C)に成分(A)および成分(B)が担持された固体触媒成分はオレフィンが予備重合されていてもよい。

【0196】本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

【0197】液相重合法において用いられる不活性炭化

水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0198】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-12}$ ～ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10}$ ～ $10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。本発明では、成分(A)を、比較的薄い濃度で用いた場合であっても、高い重合活性でオレフィンを重合することができる。

【0199】成分(B-1)は、成分(B-1)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-1)/M〕が、通常0.01～100000、好ましくは0.05～50000となるような量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-2)/M〕が、通常10～500000、好ましくは20～100000となるような量で用いられる。成分(B-3)は、成分(B-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-3)/M〕が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。

【0200】成分(D)は、成分(B)に対して、成分(B-1)の場合、モル比〔(D)/(B-1)〕が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で、成分(B-2)の場合、成分(D)と成分(B-2)中のアルミニウム原子とのモル比〔(D)/(B-2)〕が通常0.001～2、好ましくは0.005～1となるような量で、成分(B-3)の場合、モル比〔(D)/(B-3)〕が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で用いられる。

【0201】また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常、 $-50$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0$ ～ $170^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常、常圧～ $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 、好ましくは常圧～ $50\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0202】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分(B)の違いにより調節することもできる。

【0203】このようなオレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が2

～20の $\alpha$ -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素原子数が3～20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；

【0204】極性モノマー、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ〔2,2,1〕-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジル；フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニルなどが挙げられる。

【0205】さらにビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどを用いることもできる。このジエンまたはポリエンとしては、炭素原子数4～30、好ましくは4～20で二個以上の二重結合を有する環状又は鎖状の化合物である。具体的には、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン；7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン；

【0206】さらに芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロ



ロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 $\alpha$ -メチルステレンなどが挙げられる。

【0207】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、高い重合活性を示し、また分子量分布の狭い重合体を得ることができる。さらに、2種以上のオレフィンを共重合したときに、組成分布が狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

【0208】また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、 $\alpha$ -オレフィンと共役ジエンとの共重合に用いることもできる。ここで用いられる $\alpha$ -オレフィンとしては、上記と同様の炭素原子数が2~30、好ましくは2~20の直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。なかでもエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンが好ましく、エチレン、プロピレンが特に好ましい。これらの $\alpha$ -オレフィンは、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

【0209】また共役ジエンとしては、たとえば1, 3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3-ペンタジエン、4-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-オクタジエンなどの炭素原子数が4~30、好ましくは4~20の脂肪族共役ジエンが挙げられる。これらの共役ジエンは、1種単独でまたは2種以上組合わせて

用いることができる。

【0210】本発明では、さらに、 $\alpha$ -オレフィンと非共役ジエンまたはポリエンを共重合させることも出来る。用いられる非共役ジエンまたはポリエンとしては、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 4-オクタジエン、1, 5-オクタジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1, 7-ノナジエン、5, 9-ジメチル-1, 4, 8-デカトリエン等を挙げることができる。

【0211】次に、遷移金属化合物の製造方法について説明する。

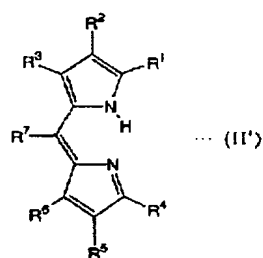
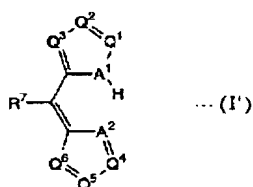
#### 遷移金属化合物の製造方法

本発明に係る遷移金属化合物は、特に限定されることなく、たとえば以下のようにして製造することができる。

【0212】まず、前記式(I)、(II)で表される配位子の前駆体として下記式(I')、(II')または前記式(III)、(IV)で表される中性配位子を合成する。次に、得られた配位子前駆体または中性配位子を、前記(V)式で表される遷移金属M含有化合物と反応させることで、対応する本発明の遷移金属化合物を調製することができる。

【0213】

【化50】



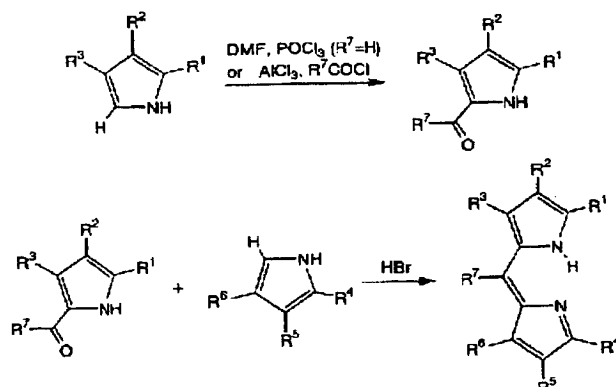
【0214】上記式(I')、(II')で表される配位子前駆体または式(III)、(IV)で表される中性配位子を合成するには、例えば次の様な方法を挙げることができる。すなわち、まず前記式(I')、(II')、(III)、(IV)に含まれる五員環部分の構造を有する化合物を出発物質に選ぶ。具体例として、式(I')に対してはピラゾール環、イミダゾール環、ホスホール環などを含む化合物、式(II')に対してはピロール環などを含む化合物、式(III)に対してはイソキサゾール環やチアゾール環などを含む化合物、式(IV)に対してはフラン環やチオフェン環などを含む化合物を出発物質として用いることができる。

【0215】例えば、式(II)に対応するピロール環構

造を有する配位子前駆体(II')の合成は、以下の様である。まずピロール環の2位に水素原子を有する置換ピロール類に対して、R7が水素原子の場合には、Vilsmeier試薬などによりピロール環の2位にホルミル基を導入し、R7が水素原子以外の置換基の場合には、Friedel-Crafts反応などによりピロール環の2位にアシル基を導入する。次いで、得られたホルミル基置換ピロール類またはアシル基置換ピロール類と、2位に水素原子を有する置換ピロール類とを、溶媒中、臭化水素酸などの酸の存在下に縮合させることにより式(II')の化合物を得る。反応式を以下に示す。

【0216】

【化51】

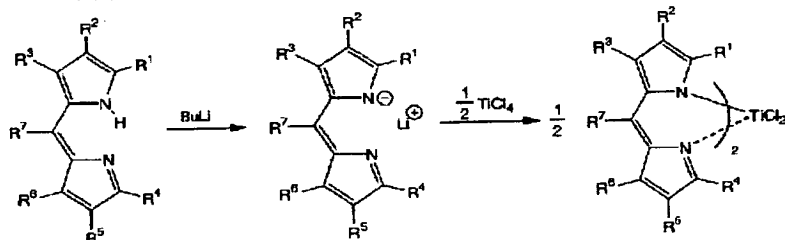


式(I')、(III)、(IV)についても、出発物質を変えた同様な方法で合成することができる。

【0217】続いて、上記の様に合成した配位子前駆体または中性配位子を溶媒に溶解し、前記式(V)の化合物、例えば遷移金属ハロゲン化物と混合、攪拌することにより、本発明の遷移金属化合物が容易に得られる。溶媒としては、このような反応に普通に用いられるものを使用できるが、なかでもエーテル、テトラヒドロフラン(THF)等の極性溶媒、トルエン等の炭化水素溶媒などが好ましく使用される。反応する配位子の数は、遷移金属M含有化合物と配位子との仕込み比を変えることにより調製することが出来る。

【0218】また、前記式(I)、(II)に対応する上記式の配位子前駆体(I')、(II')に対しては、これらをリチウム塩やナトリウム塩などの金属塩とした後に、エーテル、THF等の溶媒中、遷移金属M含有化合物と混合、攪拌することによっても、対応する本発明の遷移金属化合物を調製することができる。具体的には、例えば、式(II')の化合物とブチルリチウムとを反応させて式(II')の化合物のリチウム塩を生成させた後、四塩化チタンなどの遷移金属ハロゲン化物と反応させて調製する方法を挙げることができる。以下にこの反応経路を示す。

【化52】



【0219】さらに、合成した遷移金属化合物中の金属Mを、常法により別の遷移金属と交換することも可能である。また、例えばR<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>の何れかが水素原子である場合には、合成の任意の段階において、水素原子以外の置換基を導入することもできる。

【0220】

【発明の効果】本発明により、高い重合活性を有するオレフィン重合用触媒が提供される。また、本発明に係るオレフィンの重合方法によれば、高い重合活性でオレフィン(共)重合体を製造できる。

【0221】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。合成実施例で得られた化合物の構造は、<sup>270</sup>MHz <sup>1</sup>H-NMR(日本電子GSH-270型)、FD-質量分析(日本電子SX-102A型)、金属含有量分析(乾式灰化・希硝酸溶解後ICP法により分析、機器:SHIMADZUICPS-8000型)等を用いて決定した。また、極限粘度[η]は135℃デカリン中で測定した。

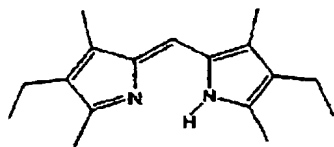
【0222】(合成実施例)十分にアルゴン置換した200mLの丸底フラスコにジメチルホルムアミド2.0mL(0.0258mol)を装入しオキシ塩化リン2.4mL(0.0258mol)を室温にて滴下した。20分間攪拌した後、クロロホルム20mLを加え、氷浴にて内温を5℃以下に保った。ここへ2,4-ジメチル-3-エチルピロール3.2mL(0.0238mol)を20mLのクロロホルムに溶解させた液を、内温を5℃以下に保ちつつ15分かけて滴下した。得られた茶褐色の反応液を20分間加熱還流して反応を進行させた。酢酸ナトリウム溶液を加え、さらに25分間加熱した。反応液を室温にまで冷却した後、クロロホルムにて抽出した。抽出液を炭酸ナトリウム飽和溶液にて洗浄した後、硫酸ナトリウムにて脱水し、溶媒を減圧下に留去して茶褐色の固体として2,4-ジメチル-3-エチルピロールのホルミル体を3.511g(0.0232mol、収率97%)得た。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): 1.07(t, 3H, Et), 2.26(s, 3H, Me), 2.29(s, 3H, Me), 2.39(quad, 2H, Et), 9.48(s, 1H, CHO)

【0223】次に、十分にアルゴン置換した200mL

の丸底フラスコに上記で合成した2,4-ジメチル-3-エチルピロールのホルミル体1.51g(0.0100mol)、2,4-ジメチル-3-エチルピロール1.35mL(0.0110mol)およびエタノール40mLを装入し、室温にて47%臭化水素酸1.2mLを滴下した。1.5時間攪拌した後、200mLの水に反応液を注ぎ、クロロホルムにて有機物を抽出した。抽出液を水にて洗浄し、硫酸ナトリウムにて脱水後、溶媒を減圧下に留去することで茶褐色の固体として下記化合物(L)を2.502g(0.0098mol、収率98%)得た。

【0224】

【化53】



... (L)

FD-質量分析: ( $M^+$ ) 256

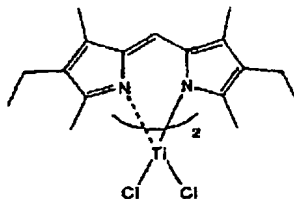
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.08(t, 3H, Et), 2.27(s, 3H, Me), 2.44( quart, 2H, Et), 2.67(s, 3H, Me), 7.03(s, 1H, vinyl), 12.9(br s, 1H, NH)

【0225】さらに、十分にアルゴン置換した100mLのシュレンクに上記化合物(L)0.9111g(3.554mmol)およびTHF20mLを装入し、 $-78^\circ\text{C}$ に冷却した。1.54Mブチルリチウム溶液2.40mL(3.696mmol)を滴下した後、ゆっくりと室温まで昇温した。再び $-78^\circ\text{C}$ に冷却した後、クロロトリメチルシラン0.47mL(3.70mmol)を滴下し、室温まで昇温した。反応液より溶媒を減圧下に留去し、塩化メチレンにて抽出をおこない、抽出液より赤茶色の固体としてシリル化合物0.896gを得た。このシリル化合物0.2889g(0.87

93mmol)をTHF15mLに溶解し、室温にて0.5M四塩化チタン溶液0.92mL(0.46mmol)を加えた。24時間攪拌した後、グラスフィルターにて沈殿物を取り除き、THF-ペンタンより再結晶することにより濃緑色固体として下記チタン化合物(L-1)0.233gを得た。

【0226】

【化54】



... (L-1)

元素分析: Ti 6.3%(計算値 7.5%)

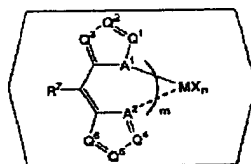
【0227】(重合実施例)十分に窒素置換した内容積500mLのガラス製オートクレーブにトルエン250mLを装入し、液相および気相をエチレン飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウム0.25mmolを加え、チタン化合物(L-1)0.005mmolを加えた後、引き続き、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.006mmolを加え重合を開始した。25 $^\circ\text{C}$ にて30分間重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後少量の塩酸を含む大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出させ、グラスフィルターで濾過した。ポリマーを80 $^\circ\text{C}$ 、10時間減圧乾燥した後、ポリエチレン(PE)を0.067g得た。チタン1mmol当たりの重合活性は0.027kgであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

【図1】

## (A) 遷移金属化合物



M: 周期表第3～11族の遷移金属原子  
 A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>: 窒素原子、リン原子  
 O<sup>1</sup>～O<sup>4</sup>: 酸素、リン、結合基Rを有する炭素原子  
 R, R': 水素、炭化水素基等  
 n: Mの価数を満たす数  
 X: ハロゲン、炭化水素基等  
 m: 1～6の整数

## (B)

有機金属化合物

オレフィン

有機アルミニウムオキシ化合物

遷移金属化合物と反応して  
イオン対を形成する化合物

## (C) 第3成分

(担体)

フロントページの続き

(72)発明者 松居 成和  
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
 三井化学株式会社内  
 (72)発明者 藤田 照典  
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A  
 AC09A AC27A AC31A AC38A  
 AC41A AC42A AC44A AC45A  
 AC46A AC47A AC48A AC49A  
 BA00A BA01B BA02B BA03B  
 BB00A BB01B BB02B BC01B  
 BC05B BC08B BC09B BC12B  
 BC15B BC16B BC17B BC18B  
 BC24B BC25B BC27B BC29B  
 CA24C EB01 EB12 EB21  
 EB25 EC01 GA06 GB01